

**COATING COMPOSITION**

**Publication number:** JP5001257  
**Publication date:** 1993-01-08  
**Inventor:** SAMEJIMA YOSHIHIRO  
**Applicant:** TOYO INK MFG CO  
**Classification:**  
**- International:** *C09D161/20; C09D163/00; C09D167/00; C09D167/02; C09D161/20; C09D163/00; C09D167/00; C09D167/02; (IPC1-7): C09D161/20; C09D163/00; C09D167/02*  
**- European:**  
**Application number:** JP19910197146 19910711  
**Priority number(s):** JP19910197146 19910711; JP19910115388 19910419

**Report a data error here**

**Abstract of JP5001257**

**PURPOSE:**To provide a coating compsn. which gives a coating film excellent in chemical resistance, stain resistance, and hardness without detriment to flexibility. **CONSTITUTION:**100 pts.wt. the sum of 95-65 pts.wt. polyester resin having a number-average mol.wt. of 10,000-100,000 and 5-35 pts.wt. silicone-modified epoxy resin obtd. by modifying 100 pts.wt. epoxy resin with 0.1-100 pts.wt. functional silicone resin is compounded with 4-45 pts.wt. amino resin to give a coating compsn.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-1257

(43)公開日 平成5年(1993)1月8日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  | FI | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|----|--------|
| C 0 9 D 167/02           | PLB  | 8933-4J |    |        |
| 161/20                   | PHK  | 8215-4J |    |        |
| 163/00                   | PJM  | 8416-4J |    |        |
|                          | PKL  | 8416-4J |    |        |

// (C 0 9 D 167/02

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-197146

(22)出願日 平成3年(1991)7月11日

(31)優先権主張番号 特願平3-115388

(32)優先日 平3(1991)4月19日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 鮫島 義弘

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54)【発明の名称】 塗料組成物

(57)【要約】

【目的】可撓性を損なわず、耐薬品性、耐汚染性および硬度に優れた塗膜を形成する塗料組成物を提供する。

【構成】数平均分子量10,000~100,000のポリエステル樹脂95~65重量部およびエポキシ樹脂100重量部を官能基含有シリコン樹脂0.1~100重量部で変性したシリコン変性エポキシ樹脂5~35重量部の合計100重量部並びにアミノ樹脂5~45重量部からなる塗料組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 数平均分子量10,000~100,000 のポリエステル樹脂95~65重量部およびエポキシ樹脂100重量部を官能基含有シリコン樹脂0.1~100重量部で変性したシリコン変性エポキシ樹脂5~35重量部の合計100重量部並びにアミノ樹脂5~45重量部からなる塗料組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

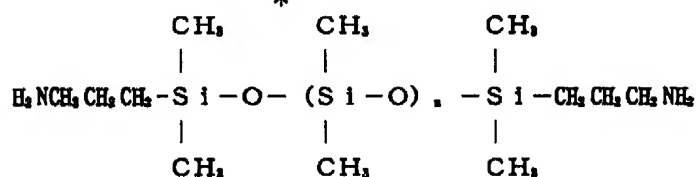
【産業上の利用分野】本発明は、耐薬品性、耐汚染性、硬度ならびに可撓性等に優れた塗膜を形成するプレコートメタル用塗料に適したシリコン変性エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂およびアミノ樹脂からなる塗料組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】弱電関連製品と呼ばれる部類の電気製品たとえば冷蔵庫や洗濯機に用いられるプレコート・メタル用塗料は、優れた耐汚染性、耐薬品性および高い硬度が要求されている。又、塗装鋼板の製造上の問題から、プレコート・メタルに施される塗装は、後のプレス加工、折り曲げ加工、打ち抜き加工等に耐える可撓性や加工性が要求され、これを満足させるためには柔軟で可撓性の大きい樹脂よりなる塗膜を必要とした。しかしながらこの様な塗膜は一般に硬度が不足し又耐汚染性等が劣る為、実用上の問題点を有していた。一方、ある程度以上の硬度を有する塗膜は、耐汚染性は良好なものの可撓性、屈曲性が不足し、プレス加工、折り曲げ加工、打ち抜き加工等によりクラックや剥離を生じるといった様な問題点を有している。

【0003】この種のプレコート・メタル用塗料としては、アミノ・アクリル樹脂系、アミノ・アルキド樹脂系、アミノ・オイルフリー・ポリエステル樹脂系あるいはビニル樹脂系など数多くのものがあるがいずれのものも上記の様な理由から使用上の制限を受けているというのが現状であり、従来のプレコート・メタル用塗料ではこうした要求に対応できないというのが実状である。

## 【0004】



(式中、Rは $\text{C}_x\text{H}_x\text{COOH}$  (ただし、xは1~10の整数を表す。) または $\text{—OCH}_3$  を示し、nは1~1000の整数を表す。)

【0009】シリコン変性エポキシ樹脂を得る方法としては、①エポキシ樹脂と官能基含有シリコン樹脂を触媒存在下の有機溶剤中に溶解させ加熱する方法、②触媒存在下のエポキシ樹脂とポリエステル樹脂の混合溶液中で官能基含有シリコン樹脂を溶解させ加熱する方法

\*【発明が解決しようとする課題】本発明は、可撓性を損なわず、耐薬品性、耐汚染性および硬度に優れた塗膜を形成する塗料組成物を提供する。

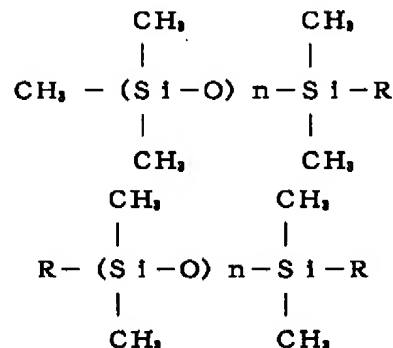
## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、数平均分子量10,000~100,000 のポリエステル樹脂95~65重量部およびエポキシ樹脂100重量部を官能基含有シリコン樹脂0.1~100重量部で変性したシリコン変性エポキシ樹脂5~35重量部の合計100重量部並びにアミノ樹脂5~45重量部からなる塗料組成物に関するものである。

【0006】エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF等のグリシジルエーテル型、ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル型、エポキシ化大豆油等の線状脂肪族エポキシド型、3,4エポキシ-6メチルシクロヘキシルメチルカルボキシレート等の脂環族エポキシド型が挙げられるが、好ましくは、グリシジルエーテル型のビスフェノールA型がである。

【0007】本発明においてシリコン変性エポキシ樹脂はエポキシ樹脂を触媒の存在下に官能基含有シリコン樹脂で変性させたものである。官能基含有シリコン樹脂を具体的にあげると次のようなものが挙げられる。

## 【0008】



がある。後者の方法では溶液中のポリエステル樹脂の影響でエポキシ樹脂とシリコン樹脂の反応が遅くなると考えられ、耐薬品性、耐汚染性の効果が前者の方法ほど得られない。反応温度は60~150℃、好ましくは100~150℃である。60℃以下の加熱では耐汚染性等に十分な効果が得られず、逆に150℃以上の加熱では反応中ゲル物を生じる。反応触媒としては、ジメチルベンジジン、テトラメチルブタンジアン、テトラメチ

ルペンタンジアミン等の3級アミンが挙げられる。

【0010】官能基含有シリコン樹脂はエポキシ樹脂100重量部に対して0.1~100重量部、好ましくは0.5~50重量部を配合する。0.1重量部より少ない場合には耐薬品性および耐汚染性に十分な効果が得られず、逆に100重量部を越えるとエポキシ樹脂との相溶性が悪くなり分離してしまう。

【0011】ポリエステル樹脂としては、ポリエステルの構成成分である二塩基酸として、一般周知の原料が使用できる。具体的には、イソフタル酸、テレフタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸ジメチルエステル、テレフタル酸ジメチルエステル、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、グルタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などであり、これらを単独あるいは2種以上で使用できる。多価アルコールの具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、水素化ビスフェノールA、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジオール、2,2,4-トリメチルペンタン1,3-ジオール、ポリエチレングリコールなどであり、これらを単独あるいは2種以上で使用できる。

【0012】前記原料より得られたポリエステル樹脂の分子量は、10,000~100,000の範囲が好ましい。10,000以下では塗膜の加工性が劣り、100,000以上では増粘して取り扱いが困難になる。

【0013】アミノ樹脂としてはメラミン樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、グリコールウリル樹脂等があり、これらを単独あるいは2種以上で使用できる。本発明は、ポリエステル樹脂95~65重量部とシリコン変性エポキシ樹脂5~35重量部との合計100重量部にアミノ樹脂5~45重量部を配合してなる。シリコン変性エポキシ樹脂が5重量部より少ないと、耐薬品性、耐汚染性の効果が認められず、また、35重量部より多いと加工性が劣るため好ましくない。また、アミノ樹脂が45重量部より多くなっても塗膜の加工性が低下してくるので好ましくない。

【0014】本発明の塗料組成物は有機溶剤に溶解して使用する。有機溶剤としては、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、その他エタノール、ブタノールなどのアルコール系溶剤があり、これらの混合溶剤であってもよい。本発明の塗料組成物には、一般公知の顔料、充填剤、添加剤、触媒などを配合してもよい。

【0015】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。例中、部とは重量部を、%とは重量%をそれぞれ表わす。

【0016】製造例1 シリコン変性エポキシ樹脂樹

脂(a-1)の合成

エポキシ樹脂(油化シェル化学社製商品名エビコート1007)100部、カルボキシル基含有シリコン樹脂(日本ユニカー社製商品名FZ-3703)5部、ジメチルベンジルアミン0.5部、セロソルブアセテート100部を反応缶に仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら110~115℃で2時間加熱し、シリコン変性エポキシ樹脂(a-1)を得た。

【0017】製造例2 シリコン変性エポキシ樹脂樹脂(a-2)の合成

エポキシ樹脂(油化シェル化学社製商品名エビコート1009)100部、実施例1で使用したカルボキシル基含有シリコン樹脂5部、ジメチルベンジルアミン0.5部、セロソルブアセテート100部を反応缶に仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら110~115℃で2時間加熱し、シリコン変性エポキシ樹脂(a-2)を得た。

【0018】製造例3 シリコン変性エポキシ樹脂樹脂(a-3)の合成

実施例2で使用したエポキシ樹脂100部、実施例1で使用したカルボキシル基含有シリコン樹脂0.5部、ジメチルベンジルアミン0.5部、セロソルブアセテート100部を反応缶に仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら110~115℃で2時間加熱し、シリコン変性エポキシ樹脂(a-3)を得た。

【0019】製造例4 シリコン変性エポキシ樹脂樹脂(a-4)の合成

実施例2で使用したエポキシ樹脂100部、実施例1で使用したカルボキシル基含有シリコン樹脂10部、ジメチルベンジルアミン0.5部、セロソルブアセテート100部を反応缶に仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら110~115℃で2時間加熱し、シリコン変性エポキシ樹脂(a-4)を得た。

【0020】製造例5 シリコン変性エポキシ樹脂(a-5)の合成

実施例1においてカルボキシル基含有シリコン樹脂をアミノ基含有シリコン樹脂(信越化学工業株式会社製商品名X-22-161AS)に変えた他は製造例1と同様にしてシリコン変性エポキシ樹脂(a-5)を得た。

【0021】製造例5 シリコン変性エポキシ樹脂樹脂(a-6)の合成

実施例2で使用したエポキシ樹脂100部、アルコキシル基含有シリコン樹脂[日本ユニカ株式会社製商品名Y-1587]5部、パラトルエンスルホン酸0.5部、セロソルブアセテート100部を反応缶に仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら110~115℃で2時間加熱し、シリコン変性エポキシ樹脂(a-5)を得た。

【0022】製造例6 シリコン変性エポキシ樹脂

## (a-5)の合成

実施例1においてカルボキシ基含有シリコン樹脂をアミノ基含有シリコン樹脂(信越化学工業株式会社製商品名X-22-161AS)に変えた他は製造例1と同様にしてシリコン変性エポキシ樹脂(a-6)を得た。

## 【0023】製造例7 ポリエステル樹脂(b-1)の合成

ジメチルテレフタレート492部、エチレングリコール252部、ネオペンチルグリコール281部、酢酸亜鉛0.07部、三酸価アンチモン0.15部を反応缶に仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら160~220℃に加熱しエステル交換反応を行った。理論量のメタノールを留出させた後、この反応缶にイソフタル酸411部、アゼライン酸209部を仕込み180~240℃でエステル化反応させた。酸価が20以下になったところで、反応缶を除々に減圧し、1mmHg以下、240℃で3時間減圧重合させ、水酸基含有飽和ポリエステル(b-1)を得た。ポリエステル(b-1)は水酸基価9、酸価1.2、分子量は12,000であった。

## 【0024】製造例8 ポリエステル樹脂(b-2)の合成

ジメチルテレフタレート492部、エチレングリコール252部、ネオペンチルグリコール281部、酢酸亜鉛0.07部、三酸価アンチモン0.15部を反応缶に仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら160~220℃に加熱しエステル交換反応を行った。理論量のメタノールを留出された後、この反応缶にイソフタル酸411部、アゼライン酸209部を仕込み180~240℃でエステル化反応させた。酸価が20以下になったところで、反応缶を除々に減圧し、1mmHg以下、260℃で6時間減圧重合させ、水酸基含有飽和ポリエステル(b-2)を得た。ポリエステル(b-2)は水酸基価9、酸価1.2、分子量は30,000であった。

【0025】製造例1~6で得られたシリコン変性エポキシ樹脂と製造例7、8で得られたポリエステル樹脂およびアミノ樹脂を用いて表1に示す塗料組成で塗料をつくり焼付硬化塗膜の物性試験を行った。

## 【0026】

20 【表1】

7

|  |          | 実施例 1   | 実施例 2   | 実施例 3   | 実施例 4  | 実施例 5   | 実施例 6   | 実施例 7   | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 |
|--|----------|---------|---------|---------|--------|---------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|
| シリコーン変性エポキシ樹脂                                      | a-1      | 11.8    | 5.9     |         |        |         |         |         |       |       |       | 17.6  |
|  | a-2      |         |         | 5.9     |        |         |         |         |       |       |       |       |
|  | a-3      |         |         |         | 5.9    |         |         |         |       |       |       |       |
|  | a-4      |         |         |         |        | 5.9     |         |         |       |       |       |       |
|  | a-5      |         |         |         |        |         | 5.9     |         |       |       |       |       |
|  | a-6      |         |         |         |        |         |         | 5.9     |       |       |       |       |
| 未変性エポキシ樹脂  | 比較例 1007 |         |         |         |        |         |         |         | 11.8  | 11.8  |       |       |
|  | 比較例 1009 |         |         |         |        |         |         |         |       |       | 11.8  |       |
| ポリエステル樹脂   | b-1      | 82.2    |         |         |        |         |         |         | 82.2  |       |       |       |
|  | b-2      |         | 94.1    | 94.1    | 94.1   | 94.1    | 94.1    | 94.1    |       | 82.3  | 82.2  | 100   |
| アミノ樹脂  |          | 23.5    | 17.6    | 17.6    | 17.6   | 17.6    | 17.6    | 17.6    | 23.5  | 23.5  | 23.5  |       |
| 酸化チタン  |          | 141.2   | 141.2   | 141.2   | 141.2  | 141.2   | 141.2   | 141.2   | 141.2 | 141.2 | 141.2 | 141.2 |
| 鉛筆硬度<br>加工性 (25℃)<br>耐汚染性 (青、黒、赤)<br>耐酸性<br>耐アルカリ性 | 硬度       | H~2H    | 2H      | 2H      | 2H     | 2H      | 2H      | 2H      | H~2H  | 2H    | 2H    | 2H    |
|  | 加工性      | ○       | ○       | ○       | ○      | ○       | ○       | ○       | ○     | ○     | ○     | ○     |
|  | 耐汚染性     | 5.5~.4* | 5.5~.4* | 5.5~.4* | 5.4~.4 | 5.5~.4* | 5.5~.4* | 5.5~.4* | 4.3.2 | 4.3.2 | 4.3.2 | 4.3.2 |
|  | 耐酸性      | ○       | ○       | ○       | ○      | ○       | ○       | ○       | △     | △     | △     | △     |
| 耐アルカリ性   | 加工性      | ○       | ○       | ○       | ○      | ○       | ○       | ○       | ×     | △     | △     | △     |
|  | 耐アルカリ性   | ○       | ○       | ○       | ○      | ○       | ○       | ○       | ×     | △     | △     | △     |

8

【0027】塗料の焼付けは、塗料をボンデ鋼板上に20μmの厚さで塗布し200℃、10分間おこなった。結果を表1に示す。試験結果の判定は以下のようにして行った。

(1) 鉛筆硬度

JIS K 5400により三菱ユニを用いて測定した。

(2) 加工性

塗装板を180°折り曲げ、プレスした。

評価 ○：クラックなし △：1/3 クラック ×：全面クラック

(3) 耐汚染性

試験片上マジックインキ (青、黒、赤) 跡を24時間後、エタノールで拭きとる。

50 評価 5 (インキ跡なし)・・・1 (インキ跡が完全に

残る)

(4) 耐酸性

5% HCl 溶液を塗面に 3 ml 滴下して 48 時間放置し次いで水洗し塗面の変化を目視により判定

評価 ◎: 異常なし ○: 若干の変色が認められる

△: 変色が認められる

×: フクレが認められる

(5) 耐アルカリ性

\* 5% NaOH 溶液を塗面に 3 ml 滴下して 48 時間放置し、次いで水洗し、塗面の変化を目視により判定。評価は耐酸性に準ずる。

【0028】

【発明の効果】本発明の塗料組成物は、ポリエステル—アミノ樹脂系塗料の塗膜の加工性および硬度を損なうことなく、シリコン変性エポキシ樹脂を配合することによって、耐薬品性および耐汚染性を高めるものである。

\*

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

C 09 D 163:00  
161:20)

識別記号

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

8416-4 J

8215-4 J